

偶氮氯膦-mA 分光光度法直接测定 有机相中微量钍

钱和生 夏源贤

(中国科学院上海原子核研究所)

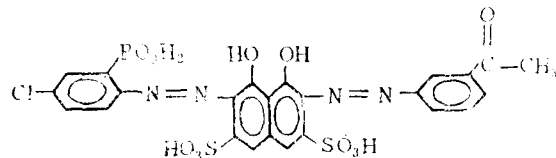
本文研究了钍萃取工艺过程中微量钍的测定方法。在 0.5 N HNO₃ 介质中,用乙二醇丁醚作互溶剂,该均相溶液用偶氮氯膦-mA 作钍的显色剂,进行分光光度法直接测定有机相中微量钍。波长 670 nm 处呈现最大吸收。摩尔消光系数达 1.0×10^5 。0-12 $\mu\text{gTh}/10\text{ml}$ 符合比耳定律。该体系中仅可允许适量钍存在,随钍量增加误差增大。

关键词 偶氮氯膦-mA,分光光度法,钍,甲基磷酸二(1-甲庚)酯。

引 言

钍铀萃取工艺过程中常用有机磷类萃取剂进行分离和纯化。测定有机相中钍,通常先将它反萃入水相,该程序操作烦琐。采用互溶剂(如二甲基甲酰胺、乙二醇丁醚)使有机相和水相成为均匀相,可避免反萃法的缺陷。曾报道过用互溶法以钍试剂^[1]、偶氮氯膦 III^[2] 为显色剂测定 TBP-煤油中微量钍。

偶氮氯膦-mA 是在 1979 年由上海师范大学合成并用于希土总量和镁的联合测定^[3]。该显色剂结构式如下:



它具有灵敏度高、选择性较好、显色酸性范围广等优点。本文作者^[4]曾经用该显色剂测定水溶液中钍,还确定了偶氮氯膦-mA 与钍形成 4:1 (摩尔比)螯合物。迄今为止,尚未报道过用该显色剂测定有机相中微量钍。

本文以偶氮氯膦-mA 为显色剂,乙二醇丁醚作互溶剂,探索了互溶条件、显色酸度及试剂用量等诸影响因素,从而拟定了甲基磷酸二(1-甲庚)酯(DMHMP)/苯溶液中微量钍的测定程序。

实 验 部 分

仪 器 和 试 剂

UV-240 型自动记录分光光度计(日本), 1 cm 比色皿; 72 型分光光度计, 2 cm 比色

皿。

偶氮氯膦-mA (华东师范大学化工厂) 0.02% 水溶液。

标准钍水溶液 称取一定量硝酸钍(跃龙化工厂), 配制成水溶液。用 EDTA-2 Na 盐络合滴定法标定。

标准钍有机溶液 15 $\mu\text{gTh/ml}$ (1.0 M DMHMP-苯溶液)。取 412 $\mu\text{gTh/ml}$ 含 3.1 N HNO_3 的水溶液与等体积的 1.0 M DMHMP-苯溶液于萃取管中, 振荡 10 min, 离心分相。有机相中钍浓度经标定为 387 $\mu\text{g/ml}$, HNO_3 浓度 0.57 N。取适量体积的萃取液用 1.0 M DMHMP-苯溶液稀释成 15 $\mu\text{gTh/ml}$ 标准溶液。

甲基磷酸二(1-甲庚)酯(上海有机化学所实验工厂) 经减压蒸馏纯化。折光率 1.4380。乙二醇丁醚、苯和硝酸等, 均为分析纯。

实验步骤

取一定量钍于 10 ml 容量瓶中, 依次加入 10 N HNO_3 0.5 ml、0.02% 偶氮氯膦-mA 1.5 ml, 用乙二醇丁醚稀释至刻度, 每加一溶液即摇匀。10 分钟后, 于 670 nm 波长处, 用 1 cm 比色皿, 以不含钍的相应空白作参照, 测定络合物的吸光度。

结果与讨论

1. 甲基磷酸二(1-甲庚)酯/苯-乙二醇丁醚-水互溶区测定 互溶剂乙二醇丁醚不易挥发, 在整个操作过程中没有观察到“爬壁”现象。试验了乙二醇丁醚-水与纯 DMHMP (2.85 M) 和 0.1 M DMHMP/苯溶液的混合情况, 互溶曲线示于图 1。在这三相图中, 曲线上部的 A 区域为互溶区。在此范围内, 改变萃取剂、互溶剂及水相的百分含量, 均可互溶。当有苯存在时, 互溶曲线往上移动, 即互溶区域减小。例如, 2 ml 乙二醇丁醚-1 ml 水溶液互溶体系中, 可允许存在 0.63 ml DMHMP, 而 0.1 M DMHMP-苯溶液仅允许存在 0.26 ml。实际测定中由于体系中有酸和显色剂等试剂, 允许量更低些。

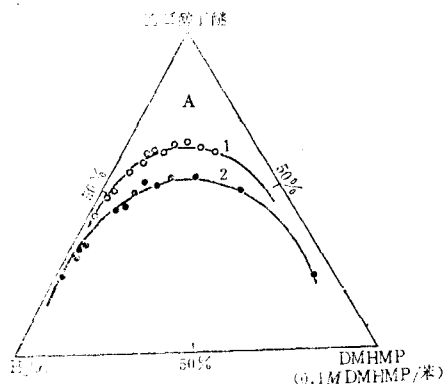


图 1 DMHMP-乙二醇丁醚- H_2O 相图
曲线 1—0.1 M DMHMP/苯; 曲线 2—DMHMP/苯。

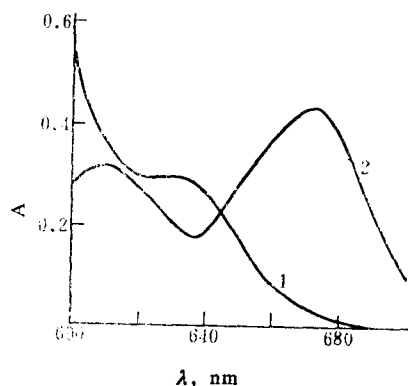


图 2 吸收曲线
1—偶氮氯膦-mA 对水, 1 cm 比色皿; 2—钍-偶氮氯膦-mA 对互溶体系, 1 cm 比色皿, 10 μg 钍。

2. 试剂与钍络合物的吸收曲线 钍-显色剂二元络合物和显色剂的吸收光谱如图 2

所示。0.5 N 硝酸溶液中,显色剂呈紫红色,该酸度下兰紫色的钍络合物吸收峰位于 670 nm 处。显色剂最大吸收峰在 525 nm。对比度 $\Delta\lambda$ 为 145 nm。与类似的水相体系的吸收曲线相比较,钍的最大吸收峰由水相的 675 nm 移至有机相的 670 nm。这或许因互溶剂存在使峰位发生微小移动。测定选用 670 nm。

3. 酸度影响 取不同量硝酸溶液,测定各种酸度时络合物的吸收度。由图 3 表明,随酸度上升,显色灵敏度增加。在 0.05—0.75 M 较宽的酸度范围内,吸光度稳定,7.5 μg 钍在 10 ml 体积内吸光度达 0.33。酸度过低,溶液搁置较久就有絮状物出现,无法测量吸光度。本实验测定中选用 0.5 M HNO_3 体系。

4. 显色剂用量影响 由图 4 表明,0.5 N HNO_3 介质中,0.02% 偶氮氯膦-mA 1.2—2.0 ml,吸光度最大且平稳。本文选用 1.5 ml 显色剂。

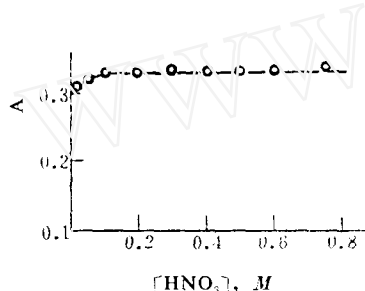


图 3 酸度的影响

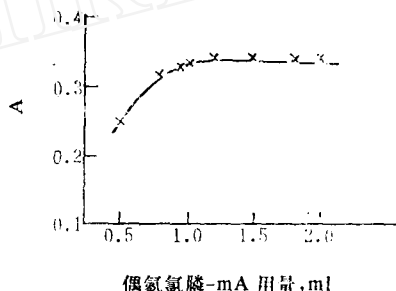


图 4 显色剂用量的影响

5. 互溶剂用量影响 由图 5 可知,在 0.5 N HNO_3 介质中,乙二醇丁醚用量为 4.5—6.5 ml,吸光度均无变化。4.5 ml 接近于互溶极限。宜选用 5.5 ml 乙二醇丁醚。

6. 萃取剂浓度 无稀释剂体系的 DMHMP 浓度为 2.85 M。由图 6 可知,在 0.1—2.85 M 浓度范围内,吸光度均无变化。

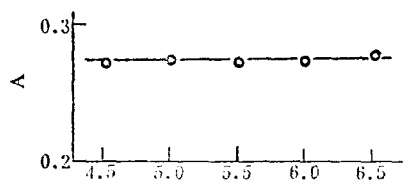


图 5 互溶剂用量的影响

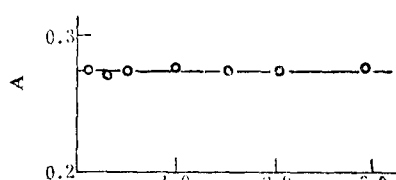


图 6 萃取剂浓度的影响

7. 络合物的稳定性 偶氮氯膦-mA 与其他同类显色剂一样,反应迅速,极易达成平衡。试验结果表明,络合物显色后吸光度即刻达到最大值。曾测定了 2、4 和 24 小时后的吸光度,其值均无变化。在一昼夜内,络合物足够稳定。

8. 共存离子影响 于 0.5 N HNO_3 介质中,先加入 10 μg 钍,再加入一定量的金属离子,观察共存离子影响。试验结果表明,1000 倍 Na^+ , 10 倍 K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} 和 5 倍 Fe^{3+} 均无干扰。10 倍 Ni^{2+} 产生负偏差。

该体系中允许一定量铀存在。随着铀钍比上升,吸光度亦增加。其结果列于表 1。由表可见,铀钍比在 6:1 以下,误差小于 5%。

表 1 铀量对钍测定的影响
钍加入量 10 μg

加入铀量, μg	5	10	20	40	60	80	100	120
U/Th	0.5:1	1:1	2:1	4:1	6:1	8:1	10:1	12:1
测得 Th 量, μg	10.0	10.1	10.2	10.3	10.4	10.6	10.7	11.0

9. 比耳定律范围 于一系列 10 ml 容量瓶中依次加入 1.5 μg 至 15 μg 钍的 1.0 M DMHMP-苯溶液, 然后按一般操作程序显色, 并绘制检量线(图 7)。由图可知, 10 ml 体积内 0—12 μg 钍符合比耳定律, 超过 12.5 μg 钍, 检量线稍下弯。由图求得其摩尔吸光系数为 1×10^5 。该值较偶氮胂-K 的系数 (4.27×10^4)^[2] 高一倍多。UV-240 型自动记录式分光光度计将输入数据经拟合后得到下列计算式:

$$C = kA + B$$

式中 C 表示样品中钍浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$), A 为吸光度, 常数 k 和 B 分别为 23.8 和 -0.1。

7.5 μg 钍样品测量精密度(七次)为 0.57%。

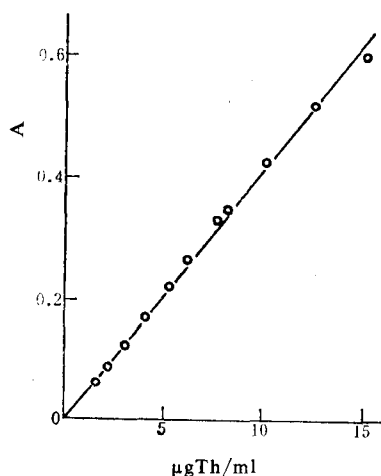


图 7 检量线

$\lambda: 670 \text{ nm}$, 1 cm 比色皿。

10. 混合样品中钍的测定 人工合成了含钍铀的 0.5 M DMHMP-0.03 M 2-乙基己基 2-乙基己基膦酸(HEHEHP)苯溶液, 样品中分别为含无铀的 10 μg 钍(编号 1), 10 μg U(VI) 和 10 μg 钍(编号 2)以及 60 μg U(VI) 和 10 μg 钍(编号 3)。其测定结果示于表 2。

表 2 混合样品测定结果

样品编号	单次测量 Th 含量, μg						精密度, %	回收率, %
1	10.1	9.9	10.0	10.0	10.1	10.0	0.8	100
2	10.5	10.2	10.3	10.2	10.3	10.0	1.2	103
3	11.2	11.3	11.2	11.2	11.1	11.3	0.7	112

本方法已成功地应用于 DMHMP 萃取工艺及 2-乙基己基-2-乙基己基膦酸/甲基膦酸二(1-甲庚)酯协同萃取体系中有机相中钍含量的测定。

参 考 文 献

- [1] Shrivring, P.J. et al., *Anal. Chim. Acta*, 27, 589(1962).
- [2] 廖家儒等, 原子能科学技术, (1), 77(1977).
- [3] 上海师范大学 有机合成教研室, 理化检验(化学分册), (6), 1(1979).
- [4] 夏源贤等, 核技术, (1), 53(1986).

(编辑部收到日期: 1984年12月30日)

DIRECT SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THORIUM IN ORGANIC PHASE BY CHLOROPHOSPHONAZO-mA

QIAN HESHENG XIA YUANXIAN

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

The method of the determination of trace amount of thorium in the extraction process of thorium has been investigated. In acidic medium, chlorophosphonazo-mA reacts with thorium ion to form a purple colour complex. With ethylene glycol monobutyl ether as solvent, thorium in the organic phase can be directly determined. Under the experimental conditions employed, the apparent molar absorptivity of thorium at 670nm is 1×10^5 . Beer's law is obeyed for 0—12 μg of thorium.

Key words Chlorophosphonazo-mA, Spectrophotometric analysis, Thorium, DMHMP.